



Espacenet

Bibliographic data: JP 2000273750 (A)

BIODEGRADABLE FILAMENT NONWOVEN CLOTH AND ITS PRODUCTION

Publication date: 2000-10-03
Inventor(s): MATSUNAGA MAMIKO; MATSUNAGA ATSUSHI; NAGAOKA KOICHI +
Applicant(s): UNITIKA LTD +
Classification:
 - international: *D01F6/62; D04H3/00; D04H3/10; D04H3/14;* (IPC1-7): D01F6/62; D04H3/00; D04H3/10; D04H3/14
 - European:
Application number: JP19990174773 19990622
Priority number (s): JP19990174773 19990622; JP19990009965 19990119

Abstract of JP 2000273750 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid-based filament nonwoven cloth having bio-decomposability in a natural environment, and having a practical mechanical strength and excellent flexibility. **SOLUTION:** This nonwoven cloth is obtained from a polylactic acid-based polymer having ≥ 100 deg.C melting point and selected from a group of a poly(D-lactic acid), poly(L-lactic acid), a copolymer of D-lactic acid and L-lactic acid, a copolymer of D-lactic acid and hydroxycarboxylic acid, a copolymer of L-lactic acid and hydroxycarboxylic acid and a copolymer of D-lactic acid, L-lactic acid and hydroxycarboxylic acid, or a blend of the polymers having ≥ 100 deg.C melting point. The polylactic acid-based polymer has 10×10^{-3} - 25×10^{-3} birefringence, 12-30 wt.% crystallinity and ≤ 80 Ångström crystallite size in a fiber axis direction. The nonwoven cloth has $\leq 15\%$ boiling water shrinkage.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 93p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273750

(P2000-273750A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
D 0 4 H 3/00		D 0 4 H 3/00	F 4 L 0 3 じ
3/10		3/10	A 4 L 0 4 7
3/14		3/14	A
// D 0 1 F 6/62	3 0 5	D 0 1 F 6/62	3 0 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平11-174773	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成11年6月22日 (1999.6.22)	(72) 発明者	松永 雅美子 愛知県岡崎市日名北町4-1 ユニチカ株式会社岡崎工場内
(31) 優先権主張番号	特願平11-9965	(72) 発明者	松永 篤 愛知県岡崎市日名北町4-1 ユニチカ株式会社岡崎工場内
(32) 優先日	平成11年1月19日 (1999.1.19)	(74) 代理人	100068087 弁理士 森本 義弘
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性長繊維不織布およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 自然環境下において微生物などによる分解性を有し、しかも実用に供し得る機械的強度と優れた柔軟性を具備したポリ乳酸系長繊維不織布を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体である。ポリ乳酸系重合体は、複屈折率が 1.0×10^{-3} ～ 2.5×10^{-3} であり、結晶化度が12～30重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが80Å以下である。この不織布は、沸水収縮率が15%以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系重合体からなる単相断面の長繊維にて構成された不織布であって、前記ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体であり、前記ポリ乳酸系重合体からなる長繊維は、複屈折率が $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ であり、結晶化度が12～30重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが80Å以下であり、前記不織布は、沸水収縮率が15%以下であることを特徴とする生分解性長繊維不織布。

【請求項2】 ポリ乳酸系重合体からなる異形断面または複合断面の長繊維にて構成された不織布であって、前記ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体であり、前記ポリ乳酸系重合体からなる長繊維は、結晶化度が12～30重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが80Å以下であり、前記不織布は、沸水収縮率が15%以下であることを特徴とする生分解性長繊維不織布。

【請求項3】 不織布を構成する長繊維同士が部分的に熱圧着されていることを特徴とする請求項1または2記載の生分解性長繊維不織布。

【請求項4】 あらかじめ形成された部分的な仮熱圧着点における長繊維同士が三次元的交絡処理によって一部剥離してなる点状融着部分を有し、かつ前記点状融着部分以外の非融着部分における長繊維が相互に三次元的に交絡して全体として一体化されていることを特徴とする請求項1または2記載の生分解性長繊維不織布。

【請求項5】 一旦形成された部分的な仮熱圧着点における長繊維同士が三次元的交絡処理によって完全に剥離して相互に三次元的に交絡して全体として一体化されていることを特徴とする請求項1または2記載の生分解性長繊維不織布。

【請求項6】 長繊維にて構成される不織布の少なくとも片面が、全面的に熱圧着されていることを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項記載の生分解性長繊維不織布。

【請求項7】 目付100g/m²に換算した時の不織布の引張強力が10kg/5cm幅以上であることを特

徴とする請求項1から6までのいずれか1項記載の生分解性長繊維不織布。

【請求項8】 ポリ乳酸系重合体からなる長繊維にて構成された不織布の製造方法であって、ASTM-D-1238に準じて温度210℃で測定したメルトフローレートが10～100g/10分であるところの、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体を、これら重合体あるいはブレンド体の融点をTm℃としたときに、(Tm+20)℃～(Tm+80)℃の温度で溶融して口金から吐出させ、この吐出糸条を吸引装置にて3000～6500m/分の引取速度で牽引細化させた後に、移動式捕集面上に開繊させながら堆積させてウェブを形成し、このウェブを熱処理することを特徴とする生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項9】 ウェブを重合体あるいはブレンド体の融点よりも低い温度で部分的に熱圧着することを特徴とする請求項8記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項10】 重合体あるいはブレンド体からなる二種以上の成分を用いて繊維横断面が複合断面となる口金により溶融紡糸し、前記二種以上の成分のうち最も融点が高い成分の融点よりも低い温度で部分的に熱圧着することを特徴とする請求項8記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項11】 ウェブに部分的な熱圧着処理を施すことによって仮熱圧着点を形成し、次いで、三次元的交絡処理を施すことにより前記仮熱圧着点における長繊維同士の少なくとも一部を剥離させて、剥離状態における長繊維を相互に三次元的に交絡させることにより全体として一体化することを特徴とする請求項8から10までのいずれか1項記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項12】 仮熱圧着点を形成するための部分的な熱圧着処理を、エンボスロールによってウェブを押圧することによって行い、そのときに長繊維の構成成分のうち最も低い融点を有する成分の融点をTm℃として(Tm-80)℃～(Tm-50)℃の加工温度で、かつロールの線圧を5～30kg/cmとして行うことを特徴とする請求項11記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項13】 部分的に熱圧着を施した不織布の少なくとも片面を全面熱圧着することを特徴とする請求項8から10までのいずれか1項記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項14】 あらかじめ部分的な仮熱圧着処理および三次元的交絡処理を施した不織布の少なくとも片面を全面的に熱圧着することを特徴とする請求項11または

12記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【請求項15】 全面熱圧着のための処理を、重合体あるいはブレンド体における最も融点が高い成分の融点を T_m ℃としたときに $(T_m - 10)$ ℃以下の温度で、ロールの線圧を 0.01 kg/cm 以上として行うことを特徴とする請求項13または14記載の生分解性長繊維不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自然環境下において微生物などによる分解性を有する生分解性長繊維不織布およびその製造方法に関し、特にポリ乳酸系重合体を用いて特定条件により得られる生分解性長繊維不織布およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、微生物などによる分解性を有する不織布としては、例えば天然繊維又は再生繊維由来の分解性不織布として、コットン、麻、羊毛、レーヨン、キチン、アルギン酸等からなる不織布が知られている。しかし、これらの分解性不織布は、一般的に親水性かつ吸水性であることから、例えば使い捨ておむつのトップシートのように疎水性かつ低吸水性を要し湿潤時のドライ感が要求される用途には適さない。また、これらの不織布は、湿潤環境下での強力や寸法安定性の低下が著しく、一般産業用資材用途としての展開には限界があった。さらに、これらの不織布は、非熱可塑性であることから、熱成形性を有さず加工性に劣るものであった。

【0003】そこで、近年、熱可塑性かつ疎水性の微生物分解性重合体を用いた溶融紡糸法により得られる微生物分解性繊維や微生物分解性不織布に関する研究開発が盛んとなっている。特に、脂肪族ポリエステルと総称される一群のポリマーは微生物分解性能を有することから、とりわけ注目されている。このポリマーとしては、具体的には、微生物分解性ポリエステルに代表されるポリ- β -ヒドロキシアルカノエートや、ポリカプロラクトンに代表されるポリ- ω -ヒドロキシアルカノエートや、例えばポリブチレンサクシネートのような、グリコールとジカルボン酸との重合体からなるポリアルキレンジカルボキシレート、またはこれらの共重合体などが挙げられる。そのなかで、ポリ-L-乳酸に代表されるようなポリ- α -オキシ酸も、近年、高重合度のポリマーを効率的に製造する新しい重合法が開発されるにおよび、その繊維化ならびに不織布化が種々検討されている。特に、ポリ乳酸は前記の脂肪族ポリエステルのなかで融点が比較的高く、その不織布は耐熱性を要する用途において有用であるため、ポリ乳酸不織布の実用化が期待されている。

【0004】これまでにポリ乳酸を用いた不織布としては、特開平7-126970号公報に、ポリ乳酸を主成分とする短繊維不織布が示されている。また、ポリ乳酸

短繊維不織布の製造に有用なポリ乳酸製の短繊維が、特開平6-212511号公報に開示されている。しかし、このような短繊維不織布は、繊維の溶融紡糸から不織布化までに多数の製造工程を要することから、製造コストの低減に限界がある。

【0005】一方、溶融押出法により糸条を押出してスクリーン上にウェブを堆積させる、いわゆるスパンボンド法により、ポリ乳酸を用いて製造する長繊維不織布が、特開平7-48769号公報、特開平6-264343号公報、International Nonwovens Journal、Vol. 7、No. 2、pp69(1995)、ヨーロッパ特許出願公開第0637641号に示唆されている。

【0006】しかし、特開平7-48769号公報においては、ポリ乳酸重合体からスパンボンド法により不織布を作ることが可能である旨が示唆されているのみで、具体的な製造方法や得られる不織布の物性については何ら記載されていない。特開平6-264343号公報は、微生物分解性農業用繊維集合体に関するものであるが、最も重要な製造条件である紡出糸条の引取速度その他の詳細な記載がなく、得られた不織布の物性についても不明である。International Nonwovens Journal、Vol. 7、No. 2、pp69(1995)では、板状の硬くてもろいポリ乳酸スパンボンド不織布しか得られていない。ヨーロッパ特許出願公開第0637641号では、柔軟にしてしかも機械的強度に優れたポリ乳酸スパンボンド不織布は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、自然環境下において微生物などによる分解性を有し、しかも実用に供し得る機械的強度と優れた柔軟性とを具備したポリ乳酸系長繊維不織布を得るという課題を解決することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明は、(1)ポリ乳酸系重合体からなる単相断面の長繊維にて構成された不織布であって、前記ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が 100°C 以上の重合体、あるいはこれら融点が 100°C 以上の重合体のブレンド体であり、前記ポリ乳酸系重合体からなる長繊維は、複屈折率が $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ であり、結晶化度が $12 \sim 30$ 重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが 80 \AA 以下であり、前記不織布は、沸水収縮率が 15% 以下であることを特徴とする生分解性長繊維不織布と、(2)ポリ乳酸系重合体からなる異形断面または複合断面の長繊維にて構成された不織布であって、前記ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳

酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体であり、前記ポリ乳酸系重合体からなる長繊維は、結晶化度が12〜30重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが80Å以下であり、前記不織布は、沸水収縮率が15%以下であることを特徴とする生分解性長繊維不織布と、(3)ポリ乳酸系重合体からなる長繊維にて構成された不織布の製造方法であって、ASTM-D-1238に準じて温度210℃で測定したメルトフローレート(以下、「MFR」と称する)が10〜100g/10分であるところの、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体を、これら重合体あるいはブレンド体の融点をTm℃としたときに、(Tm+20)℃〜(Tm+80)℃の温度で溶融して口金から吐出させ、この吐出糸条を吸引装置にて3000〜6500m/分の引取速度で牽引細化させた後に、移動式捕集面上に開繊させながら堆積させてウェブを形成し、このウェブを熱処理することを特徴とする生分解性長繊維不織布の製造方法と、を要旨とするものである。

【0009】このため本発明によると、自然環境下において微生物などによる分解性を有し、しかも実用に供し得る機械的強度と優れた柔軟性とを具備したポリ乳酸系長繊維不織布を得ることが可能となる。本発明の不織布によれば、この不織布を構成する長繊維どうしが部分的に熱圧着されているのが好適である。このような構成によれば、ポリ乳酸系長繊維がその交叉点において結合せずに部分的に熱圧着されることにより不織布としての形態が保持されているので、公知のポリ乳酸系不織布が有している硬くてもろい特性に反して、実用に供し得る機械的強度を保持しつつ優れた柔軟性を備えるものとなる。

【0010】あるいは、本発明の不織布によれば、あらかじめ形成された部分的な仮熱圧着点における長繊維同士が三次元的交絡処理によって一部剥離してなる点状融着部分を有し、かつ前記点状融着部分以外の非融着部分における長繊維が相互に三次元的に交絡して全体として一体化されているのが好適である。このような構成によれば、ウェブに部分的な仮熱圧着点が予備的に形成され、これに三次元的交絡処理が施されることによって、仮熱圧着点の少なくとも一部が剥離されて、この剥離し

た繊維を含めた構成長繊維が三次元的交絡を形成して不織布としての形態が保持される。このため、公知のポリ乳酸系不織布が有していた硬くてもろい特性に反して、実用に供し得る機械的強度および寸法安定性を保持しつつ優れた柔軟性を備えるものとなる。

【0011】あるいは、本発明の不織布によれば、一旦形成された部分的な仮熱圧着点における長繊維同士が、三次元的交絡処理によって完全に剥離して、相互に三次元的に交絡して、全体として一体化されているのが好適である。あるいは、本発明の不織布によれば、長繊維にて構成されるウェブの少なくとも片面が、全面的に熱圧着されているのが好適である。このような構成によれば、内部に不織構造を保持しながら表面のみがフィルム化された構造を有するものとなる。このため、表面のフィルム化された部分によって通気遮断性および遮水性を発揮するとともに優れた機械的強度を具備するものであるが、同時に内部に不織構造が存在することにより完全なフィルム状シートに比べて優れた柔軟性を併せもつ新規な多機能性不織布となる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に適用される長繊維は、ポリ乳酸系重合体からなる。ポリ乳酸系重合体としては、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれる重合体のうち、融点が100℃以上の重合体あるいはこれらのブレンド体が用いられる。

【0013】ポリ乳酸系重合体としてポリ(D-乳酸)やポリ(L-乳酸)のようなホモポリマーを用いる場合には、特に、製糸工程での製糸性の改善と、得られる繊維並びに不織布の柔軟性の向上とを目的として、可塑剤を添加することが望ましい。この場合の可塑剤としては、トリアセチン、乳酸オリゴマー、ジオクチルフタレート等が用いられる。その添加量は、1〜30重量%、好ましくは5〜20重量%とするのが良い。

【0014】本発明においては、不織布を構成する繊維の融点が100℃以上であることが、得られる不織布の耐熱性等の観点から好ましく、従って、この繊維を形成するポリ乳酸系重合体の融点が100℃以上であることが重要である。詳細には、ポリ乳酸のホモポリマーであるポリ(L-乳酸)やポリ(D-乳酸)の融点は約180℃であるが、ポリ乳酸系重合体として前記コポリマーを用いる場合には、コポリマーの融点が100℃以上となるようにモノマー成分の共重合量比を決定することが重要となる。L-乳酸とD-乳酸とのコポリマーにおいては、L-乳酸とD-乳酸との共重合量比が、モル比で、(L-乳酸)/(D-乳酸)=10/90〜0/100、あるいは(L-乳酸)/(D-乳酸)=90/10〜

100/0であることが、その融点を100℃以上とするために必要である。この範囲を外れると、重合体の融点ひいては不織布の構成繊維の融点が100℃未満となるかあるいは重合体が非晶性ポリマーとなるために、製糸時の冷却性が低下するとともに、得られた不織布の耐熱性が損なわれるためその使用用途が制限されることとなる。

【0015】乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体である場合におけるヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシペンタン酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシオクタン酸等が挙げられる。これらの中でも特に、ヒドロキシカプロン酸またはグリコール酸が、微生物分解性能および低コストの点から好ましい。

【0016】ポリ乳酸系重合体からなる長繊維は、繊維断面が単相である場合には、複屈折率が $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ であり、結晶化度が12～30重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが80Å以下であることが必要である。上記複屈折率は分子配向の度合いを示すものであるが、これが 1.0×10^{-3} 未満であり、また結晶化度が12重量%未満であると、まだ分子配向が十分でなく、結晶性が低過ぎるため、繊維を構成したときの残留伸度が高く、したがって不織布化したときの寸法安定性や機械的特性に劣り、実用的なものが得られなくなる。また、熱に対する安定性を欠くことになるため、高温下で用いたときに不織布に収縮が発生しやすくなる。

【0017】反対に複屈折率が 2.5×10^{-3} を超え、結晶化度が30重量%を超え、繊維軸方向の結晶サイズが80Åを超えると、最終的に得られる不織布の寸法安定性、機械的特性、熱的安定性は優れたものとなるが、繊維の剛性が高くなるため、不織布の柔軟性が劣るものとなり、本発明の目的とするものでなくなる。すなわち本発明によると、ポリ乳酸系重合体の複屈折率と結晶化度と繊維軸方向の結晶サイズとを上記範囲とすることで、比較的低結晶性でありながら、結晶領域では十分に結晶が成長して配向しているため、上述のように寸法安定性、機械的特性、熱的安定性に優れた実用的な不織布が得られることになる。一方非晶領域では配向が進んでいないため、構成繊維すなわち不織布の柔軟性が向上することになる。したがって、本発明によると、機械的特性に優れながら柔軟性を併せ持った不織布を得ることができる。

【0018】このため、複屈折率は $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-3}$ であることが、結晶化度は17～25重量%であることが、また繊維軸方向の結晶サイズは75Å以下であることが好ましい。なお、結晶サイズの下限は45Å程度である。これよりも結晶サイズが小さいと、繊維の機械的特性が劣って実用的なものでなくなる。なお、本発明の不織布を構成する繊維の重合体の結晶配向度

は、90%以上であることが好ましい。

【0019】以上のポリ乳酸系重合体は、単独で用いても良いし、あるいは二種以上のポリ乳酸系重合体を混合してブレンド体として用いることもできる。ブレンド体として用いる場合には、製糸性等を勘案して、混合種、混合量等の条件を適宜設定すると良い。前記重合体には、各々、必要に応じて、例えば艶消し剤、顔料、結晶核剤、消炎剤、消臭剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、親水剤などの各種添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲内で添加しても良い。

【0020】不織布を構成する長繊維の断面は、中実断面やその他任意の繊維横断面形態を取り得る。そのうち、特に、中空断面、異形断面、芯鞘複合断面、分割型複合断面のいずれかであることが好ましい。長繊維が中空横断面を有する場合は、得られた不織布に優れた分解性能を付与することができる。これは、外周部分から侵食をはじめた微生物や水分が中空部に侵入することで繊維部に貫通孔が形成される結果、単位ポリマー重量当りの表面積が大きくなるため、微生物等による分解速度が促進されるからである。さらに、中空断面を有する繊維は、製糸の際に冷却領域を単位時間当りに通過するポリマー重量が少ないため、また内部に比熱が小さい空気を含んでいるため、紡糸糸条の冷却性を向上させるに著しい効果を発揮する。

【0021】長繊維の横断面が多角形状の異形断面あるいは扁平形状の異形断面である場合にも、製糸の際の紡出糸条の冷却性、開繊性に優れるとともに、得られた不織布の分解性能が向上する。なぜなら、異形断面繊維においても、単位ポリマー重量当りの表面積が大きくなるからである。長繊維の横断面が芯鞘複合断面である場合は、ポリ乳酸系重合体と複数のポリ乳酸系重合体のブレンド体との少なくともいずれか一方が繊維構成成分とされたうえで、二種類の構成成分にて芯鞘構造の繊維が形成され、この二種類の成分のうち融点の高い方の成分（以下、「高融点成分」という）が芯に配され、融点の低い方の成分（以下、「低融点成分」という）が鞘に配されることが重要である。そして、この場合の両成分の融点差が少なくとも5℃以上、好ましくは10℃以上、さらに好ましくは20℃以上であることが肝要である。これにより、ウェブに熱圧着を施す際に、比較的低融点の低融点成分の融点近傍の温度での処理が可能となり、芯部の高融点成分に融解を生じることがなく、したがって得られる不織布に優れた柔軟性を具備させることができる。

【0022】長繊維の横断面が分割型複合断面である場合は、得られる不織布の分解性および柔軟性に優れた効果を発揮することができる。ここで、分割型複合断面とは、ポリ乳酸系重合体と複数のポリ乳酸系重合体のブレンド体との少なくともいずれか一方が繊維構成成分とされたうえで、二種類の構成成分が繊維横断面の周方向に

沿って互いに分割された形態をもっており、かついずれの構成成分もが繊維の長さ方向に連続すると共に繊維表面に露出するような繊維横断面をいう。これらの繊維横断面形態によれば、より生分解性能に優れた成分（ポリ乳酸の場合は、通常は低融点成分）の一部が分解されることにより繊維自体の分解が促進されるため、得られる不織布の分解性を向上させることができる。さらに、このような複合断面の繊維が中空部を有すると、生分解性と、紡出糸条の冷却性および開繊性とをより向上させることができる。このような分割型複合断面においても、後述のようにウェブを熱圧着する際に、低融点成分の融点の近傍の温度で熱融着を施すことができるため、高融点成分に融解を生じることなく、したがって得られる不織布に優れた柔軟性を具備させることができる。

【0023】なお、前述の断面形態以外に、例えば丸型複合断面や、三角型、四角型、六角型、扁平型、Y字型、T字型などの、種々の異形複合断面の形態であっても差し支えない。本発明の長繊維不織布は、長繊維同士が交叉点で結合することなしに、ウェブが部分的に熱圧着されて、不織構造を有するシート状態を保持しているようにすることができる。このような不織布は、部分的に形成される点状融着区域のみが接着されているものであるため、優れた柔軟性を具備するものである。

【0024】また本発明の長繊維不織布は、あらかじめ部分的な熱圧着を施しておくことにより、その後の三次元的交絡処理の際のためのウェブの形態を一時的に保持させることができる。その結果、得られた不織布の形態保持性および寸法安定性をも向上させることができる。この部分的な熱圧着点は、その後の三次元的交絡処理により、その全部あるいは少なくとも一部において繊維が剥離され、この剥離した繊維を含めた長繊維が三次元的交絡を形成することから、実用に供し得る機械的強度および寸法安定性を具備したものとなる。しかも、得られた不織布は、大部分の非融着領域を保持することになるため、優れた柔軟性を併せもつことができる。

【0025】また本発明の長繊維不織布は、長繊維で形成されるウェブの少なくとも片面が全面的に熱圧着されることにより不織布としての形態が保持されているように構成することができる。これにより、内部に不織構造を保持しながら表面のみがフィルム化された構造を有することができる。これにより、得られた不織布は、表面のフィルム性状によって通気遮断性および遮水性を発揮するとともに優れた機械的強度を有し、同時に内部に不織構造が存在することにより完全なフィルム状シートに比べて優れた柔軟性をも具備することができる。しかも、フィルム化した表面部と不織構造の内部とが連続的に接合しているので、単に不織ウェブの表面にフィルムを積層したものに比べて良好な層間剥離強度を有する。

【0026】本発明の不織布は、沸水収縮率が15%以下であることが必要である。沸水収縮率が15%以下で

あつてはじめて、実用的で熱的に安定であるといえることになる。不織布を構成する長繊維の単糸繊度は、1～12デニールであることが好ましい。単糸繊度が1デニール未満であると、紡糸・引取工程において単糸の切断が頻発し、操作性とともに得られる不織布の強度も劣る傾向となる。逆に、単糸繊度が12デニールを超えると、紡出糸条の冷却が不十分になるとともに、得られる不織布の柔軟性が損なわれることとなり、好ましくない。

【0027】本発明の不織布は、目付100g/m²に換算時の引張強度が10kg/5cm幅以上であることが好ましい。ここで、引張強度とは、後述のようにJIS-L-1096に準じて測定した場合における引張破断強度の経方向および緯方向の平均値を意味し、これを目付100g/m²に比例換算したもので得られた値で評価が行われる。不織布の引張強度が10kg/5cm幅未満であると、余りにも機械的強度に欠けるため、実用に耐えない場合がある。

【0028】次に、本発明にもとづくポリ乳酸系長繊維不織布の製造方法について説明する。本発明の長繊維不織布は、いわゆるスパンボンド法にて効率良く製造することができる。すなわち、ASTM-D-1238に準じて温度210℃で測定したMFRが10～100g/10分である前述のポリ乳酸系重合体組成物を用いて、この重合体の融点をTm℃としたときに(Tm+20)℃～(Tm+80)℃の範囲の紡糸温度で溶融して、所望の繊維横断面となる紡糸口金を介して紡糸し、得られた紡出糸条を公知の横型吹付や環状吹付等の冷却装置を用いて冷却せしめた後、エアーサッカー等の吸引装置を用いて、3000～6500m/分の気流で目的繊度となるように牽引細化させ、引き続き、吸引装置から排出された糸条群を開繊させた後、スクリーンからなるコンベアーの如き移動堆積装置上に開繊堆積させてウェブとする。次いで、この移動堆積装置上に形成されたウェブを熱処理することによって不織布を形成する。

【0029】ポリ乳酸系重合体組成物のMFRは、前述のように、ASTM-D-1238に記載の方法に準じて210℃で測定して10～100g/10分であることが重要である。MFRが10g/10分未満であると、溶融粘度が高過ぎるために高速製糸性に劣る結果となる。逆にMFRが100g/10分を超えると、溶融粘度が低過ぎるために曳糸性が劣ることとなり、安定した操業が困難となる。

【0030】溶融紡糸の際には、前述のように、用いる重合体の融点をTm℃としたときに(Tm+20)℃～(Tm+80)℃の範囲の温度で溶融しなければならない。但し、二種以上のポリ乳酸系重合体のブレンド体を用いる場合は、ブレンド体を構成する重合体のうち最も高い融点を有する重合体の融点をTm℃とする。紡糸温度が(Tm+20)℃より低いと、高速気流による曳糸

・引取性に劣る。逆に($T_m + 80$)℃を超えると、冷却過程での結晶化が遅れ、フィラメント間で融着を生じたり開繊性に劣ったりするばかりでなく、ポリマー自体の熱分解も進行するため、柔軟で均一な地合いの不織布を得ることが困難となる。

【0031】吸引装置を用いて紡出糸条を牽引細化するには、前述のように、引取速度が3000~6500 m/分となるようにすることが重要である。この引取速度は重合体のMFRに応じて適宜選択できるが、この範囲とすることで、本発明の目的とする構造物性を有する不織布が得られる。すなわち、この範囲の高速による紡糸応力を付与することによって、ポリマーの分子配向が進み、結晶化が進むことになる。また、結晶領域の配向が優先的に進み、繊維軸方向の結晶が成長するが、その一方で非晶領域のポリマー分子が十分配向していない状態をつくりあげることができる。

【0032】引取速度すなわち紡糸速度が3000 m/分未満であると、実用的な不織布強度を得るという観点でまだ分子配向が十分でなく、残留伸度が高い状態にしかない。このような低配向かつ低結晶性の不織布は、寸法安定性や機械的特性に劣るものとなる。しかも安定性に劣るため、特に高温下で不織布を用いたときに収縮が発生する。また、このような低速紡糸を行った場合に、得られた繊維は、部分的な熱圧着の際に比較的低温での圧着が可能である。例えば、繊維の構成重合体の融点よりも50℃以上低い温度での圧着が可能である。しかし、この場合の繊維は、熱的に不安定であるため、部分的な熱圧着の際に、エンボスロールのエンボス部(凸部)と接する部位である熱圧着部以外の、周囲の繊維までもが熱による影響を受ける。このため、得られる不織布は、柔軟性に劣り硬いものとなる。これは、3000 m/分未満の引取速度によって得られた繊維の複屈折率と結晶化度とがあまりに低く、すなわち非晶部領域が多く、したがって熱を受けると変形(収縮)しやすいためである。

【0033】これに対し、本発明のように3000 m/分以上の引取速度により得られた不織布構成繊維は、高速の紡糸応力によって分子配向が進み、結晶領域で結晶が成長して配向しているため、熱的に安定している。このため、上記低速紡糸により得られた繊維の部分的な熱圧着の際に適用される繊維の構成重合体の融点よりも50℃以上低い温度を適用すると、熱圧着が不十分となって、機械的特性に乏しい不織布となりやすい。よって圧着温度は、繊維を構成する重合体の融点未満の温度、特に(繊維を構成する重合体の融点-35)℃~融点未満の温度を適用するのが好ましい。しかも、このような部分的な熱圧着によって得られた本発明の不織布は、エンボスロールのエンボス部と接する部位のみが熱の影響を受け、その周囲の繊維は熱により影響されない。したがって、柔軟性と機械的特性とに優れた不織布が得られ

る。

【0034】反対に引取速度が6500 m/分を超えると、それにより得られる繊維は、繊維の均整度に劣るものとなる。また、結晶性は向上するが、紡糸応力が高くなり、それにもとづく歪みによって結晶構造が乱れ、この結晶構造内にマイクロボイドが発生する傾向となり、実用的な繊維が得られなくなる。また繊維および不織布の機械的特性も劣ることになる。

【0035】ウェブの熱処理の際には、部分熱圧着装置を用いて、繊維を構成する重合体のうち最も融点の低い重合体の融点よりも低い温度で部分的に熱圧着を施す。このウェブの部分的熱圧着とは、エンボス加工又は超音波融着処理によって点状融着区域を形成するものをいい、具体的には、エンボスロールと表面が平滑な金属ロールとの間にウェブを通して長繊維間に点状融着区域を形成する方法を採用する。

【0036】さらに詳しくは、ウェブにおける特定の部分領域である個々の熱圧着領域が0.2~15 mm²の面積を有し、その領域が丸型、楕円型、菱形、三角型、T字型、井型等の任意の形状であり、かつその領域の分布密度すなわち圧着点密度が4~100点/cm²であるのが良い。圧着点密度が4点/cm²未満であると得られる不織布の機械的強度や形態保持性が向上せず、逆に、圧着点密度が100点/cm²を超えると得られる不織布が疎剛化して柔軟性を損なう傾向にあり、いずれも好ましくない。また、ウェブの全表面積に対する全熱圧着領域の面積の比、すなわち圧着面積率は、個々の圧着点の面積に依存するが、3~50%であるのが良い。この圧着面積率が3%未満であると得られる不織布の機械的強度や形態保持性が向上せず、逆に、圧着面積率が50%を超えると、得られる不織布が粗剛化して柔軟性を損なう傾向にあり、いずれも好ましくない。

【0037】熱圧着を施す際の加工温度、すなわちエンボスロールの表面温度は、前述のように、用いる重合体の融点よりも低い温度でなければならない。但し、熱圧着を施すウェブが、二種以上のポリ乳酸系重合体のブレンド体よりなる長繊維から形成されている場合、あるいは、二成分で構成される例えば前述の芯鞘複合断面又は分割型複合断面等の複合断面を有する長繊維から形成されている場合には、ブレンド体を構成する重合体のうち最も低い融点を有する重合体の融点、あるいは、複合断面を構成する二成分のうち最も低い融点を有する成分の融点を基準にすることとし、これらの融点よりも低い加工温度としなければならない。この温度を超えると、不織布の風合いが硬くなって柔軟な不織布が得られないばかりか、熱圧着装置に重合体が固着し操作性を著しく損なうこととなる。

【0038】熱圧着処理の際には、前述の加熱されたエンボスロールを用いる方法のほか、超音波融着装置を用いパターンロール上で超音波による高周波を印加してパ

ターン部の長繊維間に点状融着区域を形成する方法を採用することもできる。さらに詳しくは、超音波融着装置は、周波数が約20kHzのホーンと称される超音波発振器と、円周上に点状または帯状に凸状突起部を具備するパターンロールとからなる装置である。この超音波発振器の下部にパターンロールが配設され、これらの超音波発振器とパターンロールとの間にウェブを通すことにより部分的な熱融着を行うことができる。このパターンロールに配設される凸状突起部は、1列あるいは複数列であっても良く、またその配設が複数列の場合には、並列あるいは千鳥形のいずれの配列でも良い。

【0039】このエンボスロールあるいは超音波融着装置を用いた部分的な熱圧着処理は、連続工程あるいは別工程のいずれであっても良い。いずれの方法を採用するかは、不織布の使用用途に応じ適宜選択すれば良い。次に、本発明にもとづく、あらかじめ形成された部分的な仮熱圧着点における長繊維同士が三次元的交絡処理によって一部剥離してなる点状融着部分を有し、あるいは一旦形成された部分的な仮熱圧着点における長繊維同士が、三次元的交絡処理によって完全に剥離したうえで、非融着部分における長繊維が相互に三次元的に交絡して全体として一体化されている不織布の製造方法について説明する。

【0040】この場合は、上述のように移動堆積装置上に形成されたウェブに、部分熱圧着装置を用いて、ウェブを構成する長繊維のうち最も低い融点を有する重合体の融点を(T_m)℃としたとき(T_m-80)℃～(T_m-50)℃の加工温度で、かつロールの線圧を5～30kg/cmとして、部分的に熱圧着を施すことにより仮熱圧着点を形成する。次いで、三次元的交絡処理を施すことによって、仮熱圧着点における構成長繊維同士の少なくとも一部を剥離させて、この剥離状態の繊維を含めた長繊維の全体を相互に三次元的に交絡させて全体として一体化することで、長繊維不織布を得ることができる。

【0041】このように、あらかじめ部分的な仮熱圧着を施しておくことにより、一時的に形態を保持し、その後の三次元的交絡処理の際のウェブの形態保持性および機械的強度を向上させて、取り扱いを容易にすることができる。しかも、この部分的仮熱圧着点は三次元的交絡処理によって少なくとも一部が剥離し、最終的な不織布においては大部分の非融着領域を保持することになるため、優れた柔軟性を有する不織布を得ることができる。三次元的交絡処理によって部分的仮熱圧着点の全てが完全に剥離した場合は、不織布の形態は保持されつつ、得られる不織布には極めて優れた柔軟性が付与される。一方、剥離が完全に行われず一部に点状の融着部分が残存する場合は、剥離した繊維を含めた構成長繊維による三次元的な交絡により、寸法安定性および機械的強度が付与されるのに加えて、残存する点状融着部分によって寸

法安定性および機械的強度の補強的効果が得られる。

【0042】このあらかじめ施された部分的な仮熱圧着は、個々の熱圧着領域が0.2～15mm²の面積を有し、その圧着点密度が4～100点/cm²、さらに好ましくは5～80点/cm²であるのが良い。圧着点密度が4点/cm²未満であると熱圧着後のウェブの機械的強度や形態保持性が向上せず、逆に、圧着点密度が100点/cm²を超えると三次元的交絡処理時の加工性に劣ることとなる。また圧着面積率は3～50%、さらに好ましくは4～40%であるのが良い。この圧着面積率が3%未満であると得られる不織布の寸法安定性が向上せず、逆に圧着面積率が50%を超えると三次元的交絡処理時の加工性に劣る傾向にある。

【0043】仮熱圧着を施す際の上述の加工温度とロールの線圧との条件は特に重要で、加工温度が(T_m-80)℃よりも低温であり、あるいは、線圧が5kg/cm未満であると、熱圧着処理による効果が乏しく、得られた不織布の形態保持性および寸法安定性が向上しない。逆に、加工温度が(T_m-50)℃よりも高温であり、あるいは、線圧が30kg/cmを超えると、熱圧着処理による効果が過大となるため、三次元的交絡処理を施す際に、熱圧着部分の一部を剥離させ難く、従って、非融着部分における長繊維相互間に三次元的交絡を十分に形成できず、不織布全体としての一体化がなされ難くなる。

【0044】このように加工温度とロールの線圧との条件とを設定することで、長繊維ウェブを構成する繊維間に一旦予備的に部分的な仮熱圧着点を形成することができる。この部分的な仮熱圧着点は、熱圧着後のウェブの形態保持性および機械的強度を向上させて、その後の三次元的交絡処理の際の取り扱いを容易にするとともに、三次元的交絡処理の際の機械的外力によってその少なくとも一部における繊維間を容易に剥離することができる程度の圧着力を有するものである。

【0045】部分的な熱圧着の後に行われる三次元的交絡は、ウェブに加圧液体流を作用せしめる加圧液体流処理か、あるいはニードルパンチ処理によって形成される。加圧液体流処理によって三次元的交絡を形成させる場合は、前述のスパンボンド法により得られたウェブに部分的な仮熱圧着点を形成したものを、移動する多孔支持板上に載置し、これに加圧液体流を作用させることで、熱圧着部の少なくとも一部が剥離された繊維を含んだ長繊維を相互に三次元的に交絡させて全体として一体化させる。

【0046】加圧液体流を発生させるためには、たとえば孔径が0.05～2.0mm、好ましくは0.1～0.4mmである噴射孔を、孔間隔を0.3～1.0mmとして1列あるいは複数列に多数配したオリフィスを有する装置を用い、噴射圧力を5～150kg/cm²Gとして加圧液体を噴射させる。液体流の圧力が5kg/cm²

cm^2 G未満であると、熱圧着部分の一部を剥離させ難く、構成長繊維相互間に三次元的交絡を十分に形成できない。逆に、液体流の圧力が $150\text{kg}/\text{cm}^2$ Gを超えると、繊維間の交絡が緻密になり過ぎるため、得られた不織布の柔軟性が低下する傾向となる。噴射孔の配列は、ウェブの進行方向と直交する方向に沿って列状になるようにする。噴射孔が複数列配される場合は、噴射孔が千鳥に配されることが、ウェブに均一な加圧液体流の作用を付与するうえで、好ましい。噴射孔を配したオリフィスもまた、複数個配置しても良い。加圧液体としては、水あるいは温水を用いるのが一般的である。噴射孔とウェブとの距離は、 $1\sim 15\text{cm}$ とするのが良い。この距離が 1cm 未満であると、この処理により得られる不織布の地合いが乱れ、逆に、 15cm を超えると、液体流がウェブに衝突したときの衝撃力が低下して三次元的な交絡が十分に施されない。加圧液体流処理を施す際に、ウェブを担持する支持材は、例えば $15\sim 100$ メッシュの金網等のメッシュスクリーンや有孔板など、加圧液体流がウェブを貫通し得るものであれば、特に限定されない。

【0047】なお、以上の方法により片面に交絡処理の施されたウェブを更に反転し、同様に加圧液体流を供給して交絡を施すことにより、表裏ともに緻密に一体化した、寸法安定性および機械的強度に特に優れた不織布を得ることができる。加圧液体流処理を施した後、処理後のウェブから過剰水分の除去が必要であるが、この過剰水分の除去に際しては、公知の方法を採用することができる。例えばマングルロール等の絞り装置を用いて過剰水分をある程度機械的に除去し、引き続き、連続熱風乾燥機等の乾燥装置を用いて残余の水分を除去することができる。この乾燥処理は、通常の乾熱処理のほか、必要に応じて湿熱処理としても良い。また、乾燥処理を施すにあたり、乾燥処理温度や時間等の処理条件を選択するに際しては、単に水分の除去を図るに止まらず、不織ウェブに適度の収縮を許容するように条件を選択しても良い。

【0048】ニードルパンチ処理によって三次元的交絡を形成させる場合は、スパンボンド法により得られたウェブに部分的な仮熱圧着点を施したものにパンチ針を貫通させることにより、熱圧着部の少なくとも一部が剥離された繊維を含んだ長繊維を相互に三次元的に交絡させて、全体として一体化させる。ニードルパンチ処理は、針深 $5\sim 50\text{mm}$ 、パンチ密度 $50\sim 400$ パンチ/ cm^2 の条件で行うのが良い。針深が 5mm 未満であると交絡度が少なく形態の安定性に劣り、逆に、 50mm を超えると生産性の観点から問題となる。パンチ密度が 50 パンチ/ cm^2 未満であると、熱圧着部分における構成長繊維間がうまく剥離できないとともに、繊維間の交絡が十分に行われず、不織布の寸法安定性に欠ける傾向がある。逆に 400 パンチ/ cm^2 を超えると、パンチ

針によって繊維が切断されて、得られる不織布の機械的強度が低下することがある。パンチ針は、単糸繊度、使用用途等に応じて、その太さ、長さ、バーブの数、バーブの型等が選択される。

【0049】上述の加圧液体流処理は比較的低目付($15\sim 100\text{g}/\text{m}^2$)の製品に適用され、これによって柔軟性および機械的強度に優れた不織布が得られる。また、ニードルパンチ処理は比較的高目付($100\sim 500\text{g}/\text{m}^2$)の製品に適用され、これによって柔軟性、通気性、通水性に優れた不織布が得られる。目付によって適用する処理を選択するのは、加圧液体流とニードルパンチとのウェブ貫通力が異なるからである。例えば、高目付品に加圧液体流処理を施した場合には、ウェブの厚み方向に加圧液体流が貫通しないので、ウェブの表層しか交絡せず、ウェブ全体に均一な三次元的交絡が形成されない。従って、いずれの処理法を採用するかは、不織布の目付、使用用途に応じ適宜選択するのが望ましい。

【0050】このようにすると、三次元的交絡処理によって破壊されてなお残存するところの点状融着部分においては、圧着点密度が 20 点/ cm^2 以下、さらに好ましくは 10 点/ cm^2 以下であり、かつ圧着面積率が 15% 以下、さらに好ましくは 10% 以下となる。このような点状融着部分を有する長繊維不織布は、非融着部分が存在することによって、三次元的交絡処理による長繊維間相互の交絡を効率良く形成することができ、優れた寸法安定性、機械的強度を備えることができる。さらに、一部に点状融着部分が残存している場合には、点状融着部分によってさらに寸法安定性、機械的強度が補強されるものである。また、前述のように三次元的交絡処理により仮熱圧着点の一部または全部が剥離されるので、結果として大きな非融着領域を有することになり、優れた柔軟性を発揮すると同時に、非融着部分においては三次元的な交絡を有するので、寸法安定性、機械的強度をも併せもつ。

【0051】次に、本発明にもとづく、少なくとも片面が全面的に熱圧着された不織布の製造方法について説明する。この全面的熱圧着を施す前に、移動堆積装置上に形成されたウェブに必要な応じて部分的な仮熱圧着処理を施すことができる。また、仮熱圧着処理の後に、嵩高性の向上を目的として、三次元的交絡処理を施すこともできる。これは、スパンボンド法により連続して形成されたウェブを一旦巻き取った際に、ウェブ同士が絡まり合って、再び巻き出すことが困難となるのを防止するためである。従って、ここで行う部分的な仮熱圧着処理は、巻き取った際の絡まり合いを防止することができる程度の仮止めの形態保持力を付与するものであれば良い。

【0052】全面的熱圧着は、加熱された表面が平滑な金属ロールによって、不織布の表面およびその付近の長

繊維を融解させてフィルム化させることにより行われる。全面的熱圧着を施す際の加工温度、すなわち金属ロールの表面温度は、用いる重合体の融点を T_m ℃としたときに、 (T_m-10) ℃以下の温度としなければならない。但し、熱圧着を施すウェブが、二種以上のポリ乳酸系重合体のブレンド体よりなる長繊維から形成されている場合、あるいは、二種以上の成分で構成される例えば前述の芯鞘複合断面又は分割型複合断面等の複合断面を有する長繊維から形成されている場合には、ブレンド体を構成する重合体のうち最も低い融点を有する重合体の融点、あるいは、複合断面を構成する二種以上の成分のうち最も低い融点を有する成分の融点を基準にする。この温度を超えると、熱圧着装置に重合体が固着して操業性を著しく損なうばかりか、不織布が粗剛化して風合いが悪化する。

【0053】熱圧着を施す際には、ロールの線圧を0.01kg/cm以上とすることが重要である。ロールの線圧が0.01kg/cm未満であると、熱圧着処理効果が乏しく、得られた不織布の機械的強度および寸法安定性が向上しない。一方、ロールの線圧が10kg/cmを超えると、熱圧着処理効果が過大となるため、不織布全体がフィルム化し、疎剛化した不織布しか得られない傾向となるため、ロールの線圧は10kg/cm以下とすることが好ましい。

【0054】本発明においては、不織布の少なくとも片面に熱圧着が施されておれば良い。特に不織布の両面に熱圧着を施した場合は、表裏に通気遮断性、遮水性を有するフィルム層を備え、その間に空気を含む不織布層を備える三層構造を形成することとなるので、保温性に優れた不織布を得ることができる。この熱圧着処理は連続工程あるいは別工程のいずれであっても良い。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。下記の実施例および比較例において、各物性値は以下により求めた。

(1) MFR (g/10分) ; ASTM-D-1238 に記載の方法に準じて温度210℃で測定した。

【0056】(2) 融点 (℃) ; パーキンエルマ社製示差走査型熱量計DSC-7型を用い、試料重量を5mg、昇温速度を20℃/分として測定して得られた融解吸熱曲線の吸熱ピークの極値を与える温度を融点 T_m (℃)とした。

(3) 複屈折率 ; ベレックコンペンセーターを備えた偏光顕微鏡を用い、浸液としてトリクレジルホスフェートを使用して測定した。

【0057】(4) 結晶化度 (重量%) ; 測定対象の長繊維を粉末化してA1試料棒 (20×18×0.5mm) に充填したうえで垂直方向に保持したサンプルについて、理学電機社製のRAD-rB型X線発生装置によ

り、Cu-K α 線をこのサンプルに対し直角方向から照射した。受光側には、湾曲グラファイトモノクロメータを用いた。そのうえで、 $2\theta=5\sim125^\circ$ の範囲で走査を行い、Ruland法により重量百分率として結晶化度を求めた。

【0058】(5) 繊維軸方向の結晶サイズ ; マックスサイエンス社製のMXP³型のX線発生装置を使用して、対称透過法により測定した。詳細には、繊維が一方向にらせり取りされかつ引き揃えられて垂直方向に保持されたサンプルについて、Niフィルターで濾過されたCu-K α 線をこのサンプルの直角方向から照射した。そして、繊維軸 (c軸) の方向に対応した反射の中で強度の高い面反射について回折強度を測定し、その半値幅B (ラジアン) から、次のScherrerの式を用いて、結晶サイズDhklを求めた。

$$【0059】 Dhkl = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

$$\text{ただし、} \beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

ここで、Kは定数 (K=0.9)、 λ はX線の波長 ($\lambda=0.15418\text{nm}$)、 θ はBragg角、bは装置定数 ($Bcal=2.684/1000 \times 2\theta + 0.9972$)である。

【0060】(6) 結晶配向度 ; 赤道走査時に認められる(200)面反射の $2\theta=16.18^\circ$ における回折ピークを用いて方位角方向の角度を測定し、その半値幅Hから簡易的に次式を用いて結晶配向度fを求めた。

$$f = 100 (180 - H) / 180$$

(7) 糸切れ性 ; 紡出糸条をエアサッカーにて引き取る際に、10時間あたりに糸切れが発生しなかったものを糸切れ性が良好であると判定して○で表した。また10時間あたりに糸切れが発生したものを糸切れ性が不良であると判定して×で表した。

【0061】(8) 目付 (g/m²) ; 標準状態の試料から縦10cm×横10cmの試料片各10点を作製し、平衡水分に至らしめた後、各試料片の重量 (g) を秤量し、得られた値の平均値を単位面積あたりに換算して、不織布の目付 (g/m²)とした。

(9) KGSM引張強度 (kg/5cm幅) ; JIS-L-1096に記載のストリップ方法に準じて測定した。すなわち、試料長が20cm、試料幅が5cmの試料片各10点を作製し、各試料片毎に不織布の経および緯方向について、定速伸張型引張試験機 (東洋ボールドウィン社製テンシロンUTM-4-1-100)を用いて、つかみ間隔10cm、引張速度20cm/分で伸張し、得られた切断時荷重値 (kg/5cm幅)の平均値を100g/m²の目付に換算した値をKGSM引張強度 (kg/5cm幅)とした。

【0062】(10) 圧縮剛軟度 (g) ; 試料長が10cm、試料幅が5cmの試料片計5点を作製し、各試料片毎に横方向に曲げて高さが5cmの円筒状物とし、各々その端部を接合したものを圧縮剛軟度測定試料とし

た。次いで、測定試料毎に、各々その軸方向について、定速伸長型引張り試験機（東洋ボールドウィン社製テンシロンUTM-4-1-100）を用い、圧縮速度5 cm/分で圧縮し、得られた最大荷重値（g）の平均を不織布の圧縮剛軟度とした。従って、この圧縮剛軟度は、値が小さいほど柔軟性が優れることを意味することになる。

【0063】（11） 生分解性能；約58℃に維持された熟成コンポスト中に不織布を埋設し、3ヶ月後に取り出し、不織布がその形態を保持していない場合、あるいは、その形態を保持していても引張強力が埋設前の強力初期値に対して50%以下に低下している場合に、生分解性能が良好であると評価し、○で示した。これに対し、強力が埋設前の強力初期値に対して50%を超える場合に、生分解性能が不良であると評価し、×で示した。

【0064】（12） 沸水収縮率（%）；20 cm×20 cmの試料を沸騰水中で15分間放置した後の面積（X）cmを測定し、下記式により算出した。

沸水収縮率（%）= $(400 - X) \times 100 / 400$

（13） 通気度（cc/cm²/秒）；JIS-L-1096Aに記載の方法に準じて測定した。すなわち、20×20 cmの試料片5点を作成し、フラジール型試験機（大栄科学精器社製APS-360）を用いて、円筒の一端に試料片を取り付けたのち、傾斜形気圧計が水柱1.27 cmの圧力を示すように吸込ポンプを調節し、

そのときの垂直形気圧計の示す圧力と、使用した空気孔の種類とから、試験機に付属の表によって空気量の値を求め、この求められた空気量の平均値を通気度（cc/cm²/秒）とした。

【0065】（実施例1）融点が171℃、MFRが40 g/10分であるL-乳酸/D-乳酸=99/1モル%のL-乳酸/D-乳酸共重合体を用い、丸型の紡糸口金より、紡糸温度200℃、単孔吐出量1.00 g/分で熔融紡糸した。次に紡出糸状を冷却空気流にて冷却した後、引き続いてエアサッカーにて3000 m/分で引き取り、これを開繊して移動するコンベアの捕集面上に堆積してウェブを形成した。次いでこのウェブをエンボスロールからなる部分熱圧着装置に通し、ロール温度140℃、圧着面積率14.9%、圧着点密度21.9個/cm²、線圧30 kg/cmの条件にて部分的に熱圧着し、単糸繊度3.0デニールの長繊維からなる目付20 g/m²の長繊維不織布を得た。その時の繊維物性と製造条件と操業性と不織布物性および生分解性能を表1に示す。

【0066】なお、結晶サイズを測定する際に、繊維軸（c軸）方向の反射の中で（0010）面において高い面反射が得られた。また、結晶サイズを求めたそれぞれの回折ピーク位置（回折角：2θ）は、31.5°であった。

【0067】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
物 性	L/D (モル比)	99/1	←	←	←	←
	Tm (°C)	171	←	←	←	←
	MFR(g/10分)	40	←	←	←	←
	複屈折率 ($\times 10^{-3}$)	12.0	14.2	17.0	18.4	19.9
	結晶化度(wt%)	13.4	18.2	21.0	23.9	25.3
	結晶サイズ (Å)	45	64	71	74	78
	結晶配向度(%)	93.3	94.6	95.4	95.8	96.0
不織布 製 造 条 件	繊維断面	単相丸	←	←	←	←
	紡糸温度 (°C)	200	←	←	←	←
	単孔吐出量(g/min)	1.00	1.33	1.67	1.83	2.00
	紡糸速度(m/分)	3000	4000	5000	5500	6000
	圧接温度 (°C)	140	141	143	144	145
操業性	糸切れ性	○	○	○	○	○
不織布 物 性	単糸撚度(d)	3.0	←	←	←	←
	目付(g/m ²)	20	←	←	←	←
	引張強度 (kg/5cm幅)	15	17	20	23	27
	剛軟度(g)	19	18	16	15	15
	収縮率(%)	10.0	6.3	4.7	4.5	4.1
	生分解性	○	○	○	○	○

【0068】

【表2】

表 2

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
織 維 物 性	L/D (モル比)	99/1	←	←	92/8, 99/1
	Tm (°C)	171	←	←	140, 171
	MFR(g/10分)	40	←	←	30, 40
	複屈折率 ($\times 10^{-3}$)	17.2	13.8	—	—
	結晶化度(wt%)	23.1	18.5	23.5	18.8
	結晶サイズ (Å)	73	72	76	71
	結晶配向度(%)	95.6	95.3	—	—
不織布 製 造 条 件	繊維断面	単相丸	←	単相三角	複合芯鞘
	紡糸温度 (°C)	200	←	←	←
	単孔吐出量(g/min)	0.83	4.67	1.83	←
	紡糸速度(m/分)	5000	6000	5500	←
	圧接温度 (°C)	144	143	144	115
操業性	糸切れ性	○	○	○	○
不織布 物 性	単糸繊度(d)	1.5	7.0	3.0	←
	目付(g/m ²)	20	←	←	←
	引張強力(kg/5cm幅)	21	25	22	23
	剛軟度(g)	11	18	13	13
	収縮率(%)	4.0	4.6	4.1	4.8
	生分解性	○	○	○	○

(実施例2～7) 単孔吐出量、紡糸速度、圧接温度、単糸繊度、目付を、表1および表2に示すように変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして長繊維不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操業性、不織布の物性および生分解性能を表1および表2に示す。

【0069】(実施例8) 繊維横断面を三角断面にした。そして、それ以外は実施例4と同様にして長繊維不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操業性、不織布の物性および生分解性能を表2に示す。

(実施例9) 融点が140°C、MFRが30g/分であるL-乳酸/D-乳酸=92/8モル%のL-乳酸/D-乳酸共重合体を第1の成分とし、融点が171°C、MFRが40g/分であるL-乳酸/D-乳酸=99/1モル%のL-乳酸/D-乳酸共重合体を第2の成分として、各成分を第1の成分/第2の成分=1/1(重量比)の割合で用いた。そして芯鞘型複合断面において第1の成分を芯部にまた第2の成分を鞘部に配し得る紡糸口金より、紡温200°C、単孔吐出量1.83g/分で

溶融紡糸した。紡出糸条は、冷却空気流にて冷却した後、引き続いてエアサッカーにて5500m/分で引き取り、開織し、移動するコンベアの捕集面上に堆積することで、ウェブを形成した。次いで、このウェブをエンボスロールからなる部分熱圧着装置に通し、ロール温度115°C、圧着面積率14.9%、圧着点密度21.9個/cm²、線圧30kg/cmの条件にて部分的に熱圧着して、単糸繊度3.0デニールの長繊維からなる目付20g/m²の長繊維不織布を得た。その時の繊維物性と製造条件と操業性と不織布物性と生分解性能とを表2に示す。

【0070】表1および表2から明らかなように、実施例1～9で得られた長繊維不織布は、複屈折率を $10 \times 10^{-3} \sim 25 \times 10^{-3}$ の範囲としたことで、強度等の機械的特性が優れたものであった。また、高速紡糸により得られた糸条であるので結晶化度は上がったが、本発明の範囲であり、しかも非晶部も多く残存させていたため、自由度に富む分子領域部分が多く残存することにな

って、圧縮剛軟度が低く、柔軟性に優れた不織布であった。また、不織布の沸水収縮率が本発明の範囲内であったため、実用的で、しかも熱的に安定なものであった。また、これらの不織布は生分解性能についても非常に良好であり、コンポストへの埋設後に所定の期間が経過してから取り出したところ、いずれの不織布も重量減少率、形態変化が大きく、強力保持率も著しく低下していた。

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
					未延伸糸	延伸糸
繊維物性	L/D (モル比)	99/1	←	←	←	—
	Tm (°C)	171	←	←	←	—
	MFR(g/10分)	40	←	←	←	—
	複屈折率 ($\times 10^{-3}$)	8.4	20.9	—	6.2	34
	結晶化度(wt%)	9.1	25.0	—	8.7	31.2
	結晶サイズ (Å)	15.5	81	—	14.2	90
	結晶配向度(%)	63.1	96.4	—	61.8	97.0
不織布製造条件	繊維断面	単相丸	←	←	←	←
	紡糸温度 (°C)	200	←	←	←	—
	単孔吐出量(g/min)	0.33	2.33	1.83	0.82	—
	紡糸速度(m/分)	1000	7500	5500	1000	—
	圧接温度 (°C)	120	147	175	—	149
	延伸倍率	—	—	—	—	2.6
操作性	糸切れ性	○	×	○	○	—
不織布物性	単糸繊度(d)	3.0	←	←	—	3.0
	目付(g/m ²)	20	←	←	—	20
	引張強力(kg/5cm幅)	12	16	—	—	29
	剛軟度(g)	405	15	—	—	52
	収縮率(%)	43.5	3.8	—	—	2.6
	生分解性	○	○	—	—	○

表3から明らかなように、比較例1は、紡糸速度が低いので、分子配向も低く、また複屈折率が 8.4×10^{-3} と本発明の範囲の下限である 10×10^{-3} を下回るとともに、結晶化度も 9.1% と本発明の範囲の下限である 12% を下回ったために、不織布強力が低く、機械的特性に劣るものであった。また、沸水収縮率が高く、熱に対する安定性にも劣り、実用的なものではなかった。

【0071】(比較例1～3) 単孔吐出量、紡糸速度、圧接温度を表3に示すように変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして長繊維不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操作性、不織布の物性および生分解性能を表3に示す。

【0072】

【表3】

【0073】比較例2は、紡糸速度が7500m/分と本発明の範囲の上限である6500m/分よりも高かったため、高速気流による曳糸性に劣り、糸切れが多発して生産性に劣るものであった。比較例3は、エンボスロールによる圧接温度が175℃と重合体の融点である171℃よりも高かったため、エンボスロールにウエブが融着してしまってシート化を行うことができなかった。

た。

【0074】(実施例10) 融点が171℃、MFRが40g/10分であるL-乳酸/D-乳酸=1/99モル%のL-乳酸/D-乳酸共重合体を用い、丸型の紡糸口金より、紡糸温度200℃、単孔吐出量1.83g/分で熔融紡糸した。次に紡出糸条を冷却空気流にて冷却し、その後、引き続いてエアサッカ-にて5500m/分で引き取り、開繊し、移動するコンベアの捕集面上に堆積してウェブを形成した。次いでこのウェブをエンボスロールからなる部分熱圧着装置に通し、圧接温度110℃、圧着面積率14.9%、圧着点密度21.9個/cm²、線圧5kg/cmの条件にて部分的に仮熱圧着

を施して、単糸繊度3.0デニールの長繊維からなる目付100g/m²のウェブを形成した。

【0075】次いで、このウェブを2枚積層し、#40のレギュラーバーブのパンチを用いて、針深10mm、パンチ密度90パンチ/cm²のニードルパンチを施した。これにより、構成長繊維間に三次元的交絡が形成されかつ仮熱圧着点の一部残った長繊維不織布が得られた。その時の繊維物性、製造条件、操業性、不織布の物性および生分解性能を表4に示す。

【0076】

【表4】

表 4

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
繊維物性	L/D (モル比)	99/1	←	←	99/1, 99/1
	Tm (°C)	171	←	←	171, 171
	MFR(g/10分)	40	←	←	40, 40
	複屈折率 (×10 ⁻³)	18.4	←	←	17.2, 13.8
	結晶化度(wt%)	23.9	←	←	23.1, 18.5
	結晶サイズ (Å)	74	←	←	73, 72
	結晶配向度(%)	95.8	←	←	95.6, 95.3
不織布製造条件	繊維断面	単相丸	←	←	単相丸
	紡糸温度 (°C)	200	←	←	200, 200
	単孔吐出量(g/min)	1.83	←	←	0.83, 4.67
	紡糸速度(m/分)	5500	←	←	5000, 6000
	圧接温度 (°C)	110	←	←	100, 100
	片面の加工温度 (°C)	—	140	150	150
操業性	糸切れ性	○	○	○	○, ○
不織布物性	単糸繊度(d)	3.0	←	←	1.5, 7.0
	目付(g/m ²)	200	←	←	←
	引張強力 (kg/5cm幅)	17	20	21	19
	剛軟度(g)	—	252	284	277
	収縮率(%)	4.2	←	4.0	4.2
	生分解性	○	○	○	○
	通気度 (cc/cm ² 秒)	—	70	53	48

(実施例11) 実施例10においてニードルパンチを施すことにより得られた長繊維不織布の片面に熱処理を行った。詳細には、実施例10における三次元的交絡の施された長繊維ウェブに対し、表面温度140℃のカレン

ダーにてそのウェブの片面のみを全面的に熱接着することで、目付200g/m²の長繊維不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操業性、不織布の物性および生分解性能を表4に示す。

【0077】(実施例12)カレンダーの熱処理温度を150℃としたこと以外は実施例11と同様にして長繊維不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操業製、不織布の物性および生分解性能を表4に示す。

(実施例13)実施例6と同様であるが目付を100g/m²、圧接温度を100℃に変更した第1の長繊維不織布と、実施例7と同様であるが目付を100g/m²、圧接温度を100℃に変更した第2の長繊維不織布とを積層し、実施例10と同様の条件でニードルパンチを施した。その後、実施例11と同様の条件で細デニール側の面すなわち第1の長繊維不織布の面に150℃でカレンダー処理を施して、不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操業製、不織布の物性および生分解性能を表4に示す。

【0078】表4から明らかなように、実施例10～13で得られた長繊維不織布は、いずれも優れた機械的強度を有するものであった。さらに、実施例11～13の不織布は、その片面に全面カレンダー加工を施したものであったため、優れた通気遮断性および遮水性を有するものであり、しかも生分解性能についても非常に良好であり、コンポストへの埋設後に所定の期間が経過してから取り出したところ、いずれの不織布も重合減少率、形態変化が大きく、強度保持率も著しく低下していた。

(比較例4)実施例1と同様の重合体を用いて、丸形の紡糸口金より、紡糸温度200℃、単孔吐出量0.82g/分で熔融紡糸を行った。紡出糸条を冷却した後、表面速度1000m/分の巻き取りロールを介して未延伸糸とした。次に、この未延伸糸を集束し、供給ロールと巻き取りロールとの間で延伸倍率2.6倍の熱延伸を施した。そして、得られた延伸糸束を帯電開繊装置にて開

繊し、移動するコンベヤに堆積してウェブを形成した。次いで、実施例1で用いたエンボス装置のロール温度を149℃に設定してこのウェブを導入し、部分熱圧着を施して、単糸織度3.0デニールで目付20g/m²の不織布を得た。その時の繊維物性、製造条件、操業製、不織布の物性および生分解性能を表3に示す。

【0079】この比較例4の不織布は、低速で紡糸した糸条を熱延伸することにより得られた不織布であったため、熱延伸処理により繊維の重合体の分子が高配向高結晶化し、かつ繊維軸方向の結晶サイズも大きいものとなった。このため、熱的安定性と機械的特性には優れるが、構成繊維が柔軟性に劣るために、硬くて肌触りの悪い不織布であった。

【0080】

【発明の効果】以上のように本発明の不織布によると、ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳酸)と、ポリ(L-乳酸)と、D-乳酸とL-乳酸との共重合体と、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体と、D-乳酸とL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体との群から選ばれた融点が100℃以上の重合体、あるいはこれら融点が100℃以上の重合体のブレンド体であり、前記ポリ乳酸系重合体は、複屈折率が $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ であり、結晶化度が12～30重量%であり、繊維軸方向の結晶サイズが80Å以下であり、前記不織布は、沸水収縮率が15%以下であるため、自然環境下において微生物などによる分解性を有し、しかも実用に供し得る機械的強度と優れた柔軟性とを具備したポリ乳酸系長繊維不織布を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長岡 孝一
大阪府大阪市中央区久太郎町4-1-3
ユニチカ株式会社大阪本社内

Fターム(参考) 4L035 BB33 BB34 BB40 BB55 EE20
FF05 HH10
4L047 AA21 AA28 AB03 AB10 BA09
CA12 CA15 CA19 CB01 CB10